

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

File 351:Derwent WPI 1963-2004/UD,UM &UP=200401

(c) 2004 Thomson Derwent

*File 351: New prices as of 1-1-04 per Information Provider request. See
HELP RATES351

Set Items Description
--- -----

?

Ref	Items	Index-term
E1	1	PN=DD 234434
E2	1	PN=DD 234435
E3	1	*PN=DD 234436
E4	1	PN=DD 234437
E5	1	PN=DD 234438
E6	1	PN=DD 234439
E7	1	PN=DD 234440
E8	1	PN=DD 234441
E9	1	PN=DD 234442
E10	1	PN=DD 234443
E11	1	PN=DD 234444
E12	1	PN=DD 234445

Enter P or PAGE for more

?

S E3

S1 1 PN='DD 234436'

?

T S1/9/ALL

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004694162

WPI Acc No: 1986-197504/198631

XRAM Acc No: C86-085037

**Simultaneous high purity iso and n-hexane prodn. - from raffinate obtd.
from aromatic extn. of reformer gasoline**

Patent Assignee: VEB PCK SCHWEDT (PETR)

Inventor: BIERWAGEN H; FRANKE H; LESCHKE U; LIMMER H; SCHUTTER H; ZOBEL B

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DD 234436	A	19860402	DD 273177	A	19850211	198631 B

Priority Applications (No Type Date): DD 273177 A 19850211

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DD 234436	A	5		

Abstract (Basic): DD 234436 A

Simultaneous prodn. of an n-hexane rich solvent and an iso-hexane
fraction (more than 90% pure) for polymerisation use from the raffinate
from the aromatics extn. of a reformer gasoline comprises: (i) sepn. of

the raffinate in a rectifying column (A) into a lower-boiling pentane- or iso-hexane-contg. fraction (I) of b.pt. above 295 to 338 K, and a residue (II); (ii) sepn. of (II) in a rectifying column (B) into an overhead fraction (III) of b.pt. above 335 to 343 K and a heating gasoline (IV); (iii) conventional hydrotreating of fraction (III), using a catalyst of Pt Gp. metal(s) on Al₂O₃; and (iv) sepg. the hydrotreated fraction from step (iii) in a fine distn. column (C) into an iso-hexane fraction (V) with b.pt. up to 341 K, and an n-hexane rich solvent (VI) with b.pt. 338-343 K, their proportions being set in column (A).

ADVANTAGE - Both prod. fractions from step (iv) contain only trace amts. of benzene and as solvents pass the ethylene polymerisation test using a catalyst of diisobutylaluminium hydride/TiCl₄. Both are suitable for large-scale polymerisation of ethylene or propylene. The iso-hexane fraction presents a reduced health risk for polyneuropathic symptoms. The process is highly flexible w.r.t. quality fluctuations of the feedstock and yield ratio of the 2 solvents. (5pp Dwg.No.0/1)

Title Terms: SIMULTANEOUS; HIGH; PURE; ISO; N; HEXANE; PRODUCE; RAFFINATE; OBTAIN; AROMATIC; EXTRACT; REFORM; GASOLINE

Derwent Class: A60; E17; H08

International Patent Class (Additional): C10G-045/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-G02A; A04-G03A; A08-S02; A10-B04; E10-J02D3; H02-A01; H08-D03; N02-F02

Plasdoc Codes (KS): 3003 0228 0229 0239 0248 2048 2054 2066 2093 2199 2318 2385 2400 2676

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 03& 03- 041 046 047 050 13- 278 279 280 284 287 316 347 355 360 402 408 420 528 688 689 691 724

Chemical Fragment Codes (M3):

01 M210 M216 M231 M232 M320 M416 M610 M620 M720 M903 N163 N441 N514 N522 Q417 Q431 Q615

02 A428 A545 A546 A676 A677 A678 C810 M411 M730 M903 Q421

Derwent Registry Numbers: 0904-P; 0904-U; 5009-U; 5353-U

?

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 234 436 A1

4(51) C 10 G 45/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 G / 273 177 4

(22) 11.02.85

(44) 02.04.85

(71) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, Direktion F/E, Abt. Schutzrechte und Lizenzen, 1330 Schwedt (Oder), DD

(72) Bierwagen, Hans, Dipl.-Chem.; Zobel, Bodo, Dipl.-Ing.; Schütter, Hartmut, Dipl.-Ing.; Franke, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Limmer, Heinz, Dipl.-Chem.; Laschke, Ulrich; Badelt, Dieter, Dipl.-Ing.; Schäfer, Detlef; Bischoff, Peter, Dipl.-Ing.; Dietrich, Detlef, Dipl.-Ing.; Matthey, Reinhard, Dipl.-Ing.; Höpfner, Eberhard, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung eines n-Hexan-reichen Lösungsmittels und einer iso-Hexan-Fraktion

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von n-Hexan-reichem Lösungsmittel und einer iso-Hexan-Fraktion durch Rektifikation/Hydoraffination/Feindestillation aus dem Raffinat einer Aromatenextraktion. Durch die Auftrennung des Einsatzproduktes in zwei Vordestillationskolonnen können in der Feindestillationsstufe die beiden o. g. Fraktionen mit hoher Qualität, die vor allem die Anforderungen an den Polymerisationstest erfüllen, entnommen werden. Zum anderen zeichnet sich die iso-Hexan-Fraktion durch reduzierte gesundheitsgefährdende Nebenwirkungen aus.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung eines n-Hexanreichen Lösungsmittels und einer iso-Hexan-Fraktion für Polymerisationszwecke aus dem Raffinat einer Aromatenextraktion eines katalytisch reformierten Benzins durch Rektifikation, Hydorraffination an einem Katalysator vom Typ eines oder mehrerer Pt-Gruppenmetalle, kombiniert mit Al_2O_3 und Feindestillation gekennzeichnet dadurch, daß zunächst aus dem Raffinat (1) in der Rektifikationskolonne (A) eine leichter siedende Pentan- und/oder iso-Hexanhaltige Fraktion (4) des Siedebereiches von größer 295–338 K abgetrennt und ein Destillationsrückstand (5) gewonnen wird, der in der Rektifikationskolonne (B) in eine Fraktion (6) des Siedebereiches größer 335–343 K und in eine Heizbenzinfraction (7) zerlegt wird, die Fraktion (6) einer bekannten Hydorraffinationsbehandlung (C) unterworfen wird und das Hydorraffinat (9) in der Feindestillationskolonne (D) in eine iso-Hexan-Fraktion (3) mit einem Siedepunkt bis 341 K und in ein n-Hexanreiches Lösungsmittel mit einem Siedebereich von 338–343 K aufgetrennt wird, wobei deren Mengenverhältnisse in der Rektifikationskolonne (A) eingestellt werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung einer Fraktion mit mehr als 90% iso-Hexan, die den Qualitätsanforderungen eines Lösungsmittels für Polymerisationszwecke entspricht und eines vorwiegend n-Hexanreichen Lösungsmittels zur Ethen- oder Propenpolymerisation aus dem Raffinat einer Aromatenextraktion eines katalytisch reformierten Benzins.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß ein Lösungsmittel zur Polymerisation von Ethen oder Propen eine Anzahl von Qualitätsanforderungen gestellt werden.

Sie betreffen die Einhaltung eines bestimmten eng begrenzten Siedebereiches, die Komponentenzusammensetzung, den Dampfdruck, die weitgehende Freiheit von polaren, olefinischen sowie aromatischen Verbindungen und die Erfüllung der Anforderungen des Polymerisationstestes.

Der Polymerisationstest ist das entscheidende Qualitätsmerkmal für die Eignung des Lösungsmittels für die technische Polymerisation, während die übrigen Qualitätsdaten notwendig sind, aber nicht zwingend die Eignung beschreiben.

Das Wesen des Polymerisationstestes wird am Beispiel der Ethenpolymerisation beschrieben.

Es besteht in der Polymerisation von Ethen bei Normaldruck in dem zu prüfenden Lösungsmittel mit dem Katalysator Di-Isobutylaluminiumhydrid-Titantetrachlorid, wobei streng auf den Ausschluß von Sauerstoff und Wasser bei folgenden

Versuchsbedingungen zu achten ist:

Di-Isobutylaluminiumhydrid/Titantetrachlorid	=	0,4 Mol/l Mol
Konzentration des Titantetrachlorids	=	4 m Mol/l Lösungsmittel
Polymerisationstemperatur	=	323 K
Polymerisationszeit	=	60 min
Ethylenstrom	=	50 l i.N./h
Lösungsmittelmenge	=	250 ml
Katalysatorgemischalterung vor der Etheneinleitung	=	30 min im Stickstoffstrom

Die Polymerisation wird durch Zugabe von 20 ml Butanol abgebrochen, das entstandene Polymerisat über eine Fritte abgesaugt und mit 300 ml Methanol gewaschen und ausgewogen. In Auswertung des Polymerisationstestes wird die Masse des Polymerisats mit derjenigen von Referenzproben verglichen und die Eignung des Lösungsmittels bewertet. In die Bewertung gehen weiterhin der Schmelzpunkt und das Schüttgewicht des Polymerisates ein.

Es ist bekannt, daß die bei der Trennung von iso- und n-Hexanhaltigen Fraktionen durch Extraktivdestillation und Destillation gewonnenen iso-Hexan- und n-Hexan-Fractionen z. B. DD-WP 78 044, DD-WP 91 301, DE-OS 2 745 672 nicht den Qualitätsanforderungen an Lösungsmittel für Polymerisationen genügen, den Polymerisationstest nicht bestehen und wegen der enthaltenen Extraktionsmittelreste nachfolgende katalytische Reinigungsprozesse stören sowie technologisch aufwendig sind.

Desweiteren ist aus dem DD-WP 158 311 bekannt, daß ein n-Hexanreiches Lösungsmittel zur Ethenpolymerisation aus dem Raffinat einer Aromatenextraktion eines katalytisch reformierten Benzins durch Rektifikation, Hydorraffination und Feindestillation gewonnen werden kann. Als Nebenprodukt fällt ein leichter als das n-Hexanreiche Lösungsmittel siedende Destillat an, das aber nicht die Anforderungen bezüglich seiner Qualitätskenndaten an eine iso-Hexan-Fraktion für Polymerisationszwecke erfüllt.

Cronfeld und Hergeth berichteten, s. Kurzreferate des 16. Jahrestreffens der Katalytiker, DDR, 1983, daß Spuren von Extraktionsmittel im Raffinat der Aromatenextraktion eines katalytisch reformierten Benzins, das im DD-WP 158 311 beschriebene Verfahren stören, insbesondere den Katalysator der Hydorraffination deaktivieren. Es ist weiterhin bekannt, daß die Trennung des Raffinates einer Aromatenextraktion in iso- und n-Hexanreiche Gemische mittels Behandlung an Molsieben ebenfalls wegen der Spuren an Extraktionsmitteln in Raffinat zu einer Deaktivierung des Molsiebes führt. Weiterhin stören die olefinischen Komponenten und polaren Spurenbestandteile den Polymerisationsprozeß.

Nachteilig ist weiterhin, daß n-Hexanhaltige Lösungsmittel die z. B. auch als Nebenprodukt bei der Gewinnung von n-Hexanreichem Lösungsmittel anfallen, beim Menschen bei Expositionen um 100 ppm n-Hexan in der Atemluft bei längerer Einwirkung zu polyneuropathischen Symptomen führen, s. Delbrück und Kluge, Erdöl und Kohle Bd. 36, Heft 1 Januar '83, S. 37.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein leistungsfähiges Verfahren mit verbesserten technisch-ökonomischen Kennziffern, welches die gleichzeitige Gewinnung eines überwiegend aus iso-Hexanen bestehenden und bis auf Spuren benzenfreien Lösungsmittels mit reduzierten gesundheitsgefährdenden Nebenwirkungen und eines n-Hexanreichen, naphthenarmen und bis auf Spuren benzenfreien Lösungsmittels ermöglicht.

beide Fraktionen soll insbesondere dem Polymerisationstest mit einem mindestens gut entsprechen und zur großtechnischen Polymerisation von Ethen der Propen geeignet sein.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist eine hohe Flexibilität bezüglich der Qualitätsschwankungen des Rohstoffes und des Mengenverhältnisses an iso-Hexan-Fraktion zu n-Hexanreichem Lösungsmittel.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, das die gleichzeitige Erzeugung eines überwiegend aus iso-Hexanen und eines n-Hexanreichen Lösungsmittels, beide für die Polymerisation von Ethen und/oder Propen geeignet, unter technologisch einfachen und industriell nutzbaren Bedingungen bei wechselnden Rohstoffqualitäten und zu produzierenden wechselnden Mengenverhältnissen an iso-Hexan-Fraktion zu n-Hexanreichem Lösungsmittel gestattet. Von Bedeutung für die Anwendbarkeit dieser Lösungsmittel sind ihre Reinheit und die Konzentrationen ihrer Hauptkomponenten.

Die Qualität der Polymerisate, deren Ausbeute und der Verbrauch an Polymerisationskatalysator hängt wesentlich von den Qualitäten der Lösungsmittel ab. An die Lösungsmittel sind folgende Anforderungen zu stellen:

	n-Hexanreich	Überwiegend iso-Hexan
Polymerisationstest	gut bis sehr gut geeignet	gut bis sehr gut geeignet
Zusammensetzung nach Hauptkomponenten		
i-Hexane	< 35 Ma.-%	> 93 Ma.-%
n-Hexan	> 50 Ma.-%	< 6 Ma.-%
C ₉ -Naphthene	-	< 2 Ma.-%
C ₉ -Naphthene	< 11,8 Ma.-%	< 1 Ma.-%
Aromaten	< 100 ppm	< 50 ppm
Schwefel	< 1 ppm	< 2 ppm
Bromverbrauch	< 0,050 g/100 ml	< 0,050 g/100 ml

Mit folgende erfindungsgemäße Verfahrensweise können ein n-Hexanreiches Lösungsmittel sowie gleichzeitig ein überwiegend aus iso-Hexanen bestehendes Lösungsmittel mit o.g. Qualitäten erzeugt werden, wobei insbesondere gute bis sehr gute Ergebnisse im Polymerisationstest erreicht werden und das überwiegend aus iso-Hexanen bestehende Lösungsmittel sich durch das Nichtervorufen von polyneuropatischen Symptomen auszeichnet.

Aus dem Einsatzprodukt, einem Raffinat der Aromatenextraktion eines katalytisch reformierten Benzins, wird in der 1. Stufe durch kontinuierliche Rektifikation eine überwiegend aus Pentanen und iso-Hexanen bestehende Fraktion im Siedebereich von größer 295 bis 338 K abgetrennt. In der 2. Stufe wird der Destillationsrückstand einer weiteren Rektifikation unterworfen, in der eine leichter siedende Fraktion des Siedebereiches von größer 335 bis 343 K abgetrennt wird.

In der 3. Stufe wird die leichter siedende Fraktion zur Entfernung des Komplexes der die Polymerisation störenden Verbindungen sowie der Olefine einer Reaktion mit wasserstoffhaltigem Gas an einem Festbettkatalysator unterworfen. Es werden dabei ein Bromverbrauch von kleiner 0,050 g/100 ml sowie ein Benzengehalt von kleiner 50 ppm im Hydroraffinat eingestellt. Als Katalysator dient ein als Reformierkontakt bekannter Katalysator, der aus einer Kombination eines oder mehrerer Platingruppenmetalle mit Al₂O₃ besteht. Die Reaktionstemperatur beträgt 543 bis 570 K, der Druck 2,2 bis 3,8 MPa, die Kontaktbelastung 3 bis 8,5 m³/m² · h und das Gas bzw. Kreislaufgas/Produktverhältnis 50 bis 500 m³ i. N./m³.

Das der Raffinationsstufe zugeführte wasserstoffhaltige Frischgas enthält weniger als 20 ppm C₉-Aromaten und höher siedende Aromaten. Die Raffination wird mit Kreislaufgassystem oder im einfachen Gasdurchgang betrieben.

In der abschließenden 4. Stufe einer Feindestillation, werden als leichter siedende Fraktion bis 341 K die überwiegend als iso-Hexanen bestehende und das n-Hexanreiche Lösungsmittel als schwerer siedende Fraktion, 338–343 K gewonnen, wobei deren Mengenverhältnisse in der 1. Rektifikationsstufe eingestellt werden.

Ausführungsbeispiel

Die technischen Bedingungen zur Erzeugung der iso-Hexan-Fraktion und des n-Hexanreichen Lösungsmittels werden anhand der Fig. 1 und des folgenden Beispiels erläutert.

Das Raffinat der Aromatenextraktion eines katalytisch reformierten Benzins 1 wird der Rektifikationskolonne A zugeführt. Das Kopfprodukt 4 wird anderweitig verwendet, das Sumpfprodukt 5 wird einer weiteren Rektifikation B unterworfen. Das Sumpfprodukt 7 wird vorwiegend als Heizbenzin genutzt, während das Kopfprodukt 6 einer katalytischen Behandlung C mit wasserstoffhaltigem Gas 8 unterworfen wird. Das Hydroraffinat 9 wird in einer Feindestillation D in die iso-Hexan-Fraktion 3 und das n-Hexanreiche Lösungsmittel 2 getrennt. Die nachstehenden Betriebsparameter und Qualitäten belegen die erfindungsgemäße Verfahrensweise.

In der 1. Stufe des Verfahrens wird ein Einsatzprodukt folgender Zusammensetzung zugeführt:

Hauptkomponenten	Konzentration
Pentan	6 Ma.-%
iso-Hexane	35 Ma.-%
n-Hexan	23 Ma.-%
Methylcyclopentan	4 Ma.-%
iso-Heptane und höher siedend	32 Ma.-%

Die Rektifikationskolonne besitzt 40 Böden und arbeitet bei 0,4 MPa Kopfdruck und einem Rücklaufverhältnis von 7. Bei einer Ausbeute von 75% Sumpfprodukt werden folgende Kopf- und Sumpfprodukte erhalten:

Hauptkomponenten	Konzentration Kopfprodukt	Sumpfprodukt
Pentane	23,4 Ma.-%	— Ma.-%
iso-Hexane	71,7 Ma.-%	22 Ma.-%
n-Hexan	4,5 Ma.-%	29,4 Ma.-%
Methylcyclopentan	0,4 Ma.-%	5,2 Ma.-%
iso-Heptane und höhersiedend	—	43,0 Ma.-%

Der 2. Stufe des Verfahrens wird das Sumpfprodukt zugeführt. Die Rektifikationskolonne besitzt 40 Böden und arbeitet bei 0,2 MPa Kopfdruck und einem Rücklaufverhältnis von 2,2. Bei einer 51prozentigen Ausbeute an Kopfprodukt werden erhalten:

Hauptkomponenten	Konzentration Kopfprodukt	Sumpfprodukt
iso-Hexane	43,0 Ma.-%	0,7 Ma.-%
n-Hexan	48,8 Ma.-%	9,0 Ma.-%
Methylcyclopentan	7,6 Ma.-%	2,7 Ma.-%
iso-Heptan und höher siedend	0,6 Ma.-%	87,6 Ma.-%

Der Hydoraffinationsstufe als 3. Stufe des Verfahrens wird das Kopfprodukt der 2. Stufe zugeführt.

Sie arbeitet bei 553 K Reaktoreingangstemperatur, 2,8 MPa Reaktorausgangsdruck, einer Kontaktbelastung von $7,8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ und einem Kreislaufgas/Produkt-Verhältnis von $240 \text{ m}^3 \text{ i. N.}/\text{m}^3$ und einer Wasserstoffkonzentration im Kreislaufgas von 81 Vol.-%. Die Frischgaszuführung beträgt $125 \text{ m}^3 \text{ i. N.}/\text{h}$ eines nach dem Dampfreformierungsverfahren gewonnenen Wasserstoffes. Die Raffinationsleistung wird anhand des Aromatengehaltes und Bromverbrauches gemessen und ergibt:

	Einsatzprodukt der 3. Stufe	Hydoraffinat
Aromatengehalt	280 ppm	20 ppm
davon Benzen	260 ppm	15 ppm
Bromverbrauch	4,8 g/100 ml	0,018 g/100 ml

Das Hydoraffinat wird in der 4. Stufe einer Feindestillation unterworfen. Die Rektifikationskolonne besitzt 60 Böden und arbeitet bei 0,45 MPa Kopfdruck und einem Rücklaufverhältnis von 15 und ergibt in einer Ausbeute von 13% Kopfprodukt:

	Kopfprodukt iso-Hexan-Fraktion	Sumpfprodukt n-Hexanreiches Lösungsmittel
Hauptkomponenten		
iso-Hexane	96,2 Ma.-%	34,8
n-Hexan	3,6 Ma.-%	55,8
Methylcyclopentan	0,2 Ma.-%	8,8
iso-Heptane	—	0,6
Aromaten	< 10 ppm	25 ppm
davon Benzen	< 10 ppm	15 ppm
Schwefel	< 1 ppm	< 1 ppm
Bromverbrauch	< 0,015 g/100 ml	0,020 g/100 ml
Polymerisationstest		
Eignung	sehr gut	sehr gut

Fig.1

